

22 DEC 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/001834 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01L 21/3213,
C09D 9/00, C09G 1/04, G03F 7/42

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005549

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Mai 2003 (27.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 27 867.9 22. Juni 2002 (22.06.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): MELLIES, Raimund [DE/DE]; Wadstrasse 63a, 64807 Dieburg (DE). BÖRNER, Marc [DE/DE]; Kiesstrasse 51, 64283 Darmstadt (DE). ARNOLD, Lucia [DE/DE]; Schubertstrasse 10a, 64839 Münster (DE). BARKO, Andrea [DE/DE]; Wendelbergstrasse 6, 63811 Stockstadt (DE). BHEIN, Rudolf [DE/DE]; Niemöller Strasse 7, 64646 Heppenheim (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITION FOR REMOVING SIDEWALL RESIDUES

(54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG ZUM ENTFERNEN VON "SIDEWALL-RESIDUES"

(57) Abstract: The invention relates to a composition for removing sidewall residues from metal surfaces, particularly aluminum or aluminum-containing surfaces, especially aluminum or aluminum-containing surfaces during the production of semiconductor elements.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zum Entfernen von sogenannten "sidewall-residues" von Metalloberflächen, insbesondere von Aluminium oder aluminiumhaltigen Oberflächen, insbesondere von Aluminium oder aluminiumhaltigen Oberflächen während der Herstellung von Halbleiterelementen.

WO 2004/001834 A1

BEST AVAILABLE COPY

Zusammensetzung zum Entfernen von "sidewall-residues"

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zum Entfernen von sogenannten „sidewall-residues“ von Metalloberflächen, insbesondere von Aluminium oder aluminiumhaltigen Oberflächen während der Herstellung von Halbleiterelementen.

Stand der Technik:

10 Leiterbahnen in integrierten Schaltkreisen bestehen hauptsächlich aus Aluminium bzw. aus einer Aluminium-Kupfer-Legierung (0,5 % Kupfer), das ganzflächig durch Sputtern abgeschieden wird. Anschließend werden die Strukturen mittels Fotolackbeschichtung, Belichten und Entwickeln abgebildet. Im nachfolgenden Trockenätzprozess wird das Aluminium strukturiert, wobei sich u.a. aus Bestandteilen des Fotolacks und
15 der Ätzgase Polymere bilden, die sich vorwiegend an den Seitenwänden der Aluminiumleiterzüge als geschlossene Schicht ablagern. Auch nach dem Entfernen des Photolacks mittels Sauerstoffplasma oder Carotscher Säure verbleiben diese Polymere auf den Leiterbahnen. Diese sogenannten Restpolymere, die im allgemeinen als „sidewall residues“ bezeichnet werden, müssen vor der Fortsetzung der Herstellungsprozesses vollständig entfernt werden, um die Funktion und die Zuverlässigkeit des IC-Bauteils zu gewährleisten. Im folgenden werden diese
20 „sidewall residues“ als Restpolymere bezeichnet.

Die Entfernung der Restpolymere geschieht nach üblichen Verfahren durch einen Nassreinigungsschritt mittels einer Lösung, die als Stripper oder Stripperlösung bezeichnet wird. Konventionelle Stripper enthalten
30 einen Komplexbildner, einen Korrosionsinhibitor, und ein polares Lösungsmittel. In dem Produkt EKC 265, welches am häufigsten benutzt wird, sind diese Komponenten Hydroxylamin, Mono-Ethanolamin, Katechol und Wasser.

35 Neuere Entwicklungen haben dazu geführt, dass auch rein anorganische Stripper eingesetzt werden können. Beispielsweise werden in WO 97/36209 A1 (Merck) Zusammensetzungen basierend auf verdünnten

Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid-Lösungen (DSP) beschrieben. In US 5,698,503 und 5,709,756 wiederum werden entsprechende Stripper basierend auf Ammoniumfluorid-Lösungen verwendet.

5 Verdünnte Schwefelsäure - Wasserstoffperoxidlösungen (DSP) reichen zum Entfernen der Restpolymere allein nicht aus und enthalten daher zusätzliche Additive. Solche Additive sind z. B. geringe Mengen Flusssäure im Konzentrationsbereich von 10 bis 100 mg/kg. Die Flusssäure wirkt auf Aluminium und Aluminium/Kupferlegierungen leicht ätzend.
10 Der Angriff erfolgt flächig ohne die Metallisierung zu beschädigen. Eine Lochkorrosion, wie beispielsweise durch Chloridionen, findet nicht statt.

Durch das Unterätzen trennt sich die Restpolymerschicht von der Metalloberfläche ab und wird durch die Flüssigkeit fortgespült (lift-off). Die durch den Ätzvorgang freigelegte Metalloberfläche wird anschließend
15 durch das Wasserstoffperoxyd wieder passiviert.

Der Nachteil in der Verwendung von Flusssäure als ätzendes Additiv besteht darin, dass die Konzentration sehr genau eingehalten und kontrolliert werden muss. Eine zu hohe Konzentration würde die Metalloberfläche zu stark angreifen, durch eine zu niedrige Flusssäure-
20 Konzentration wird keine ausreichende Reinigungswirkung erzielt.

Je nach Art der Anlagen, in denen die Stripperlösung eingesetzt werden soll, werden unterschiedliche HF-Konzentrationen eingestellt. Bei Verwendung der Stripperlösung auf Spinetchern werden üblicherweise
25 Stripper eingesetzt, deren HF Konzentration bei 100 mg/kg liegt. Dagegen werden auf Tankanlagen Zusammensetzungen verwendet, deren HF Konzentration lediglich bei 10 mg/kg liegt.

Besonders die sehr geringe Konzentration der Lösungen zur Verwendung auf Tankanlagen macht die Prozessführung sehr aufwendig. Die Konzentration darf nur wenige ppm vom Sollwert abweichen. Dieses Ziel kann nur erreicht werden durch kontinuierliches, exaktes Messen und kontrolliertes Nachdosieren von Flusssäure. Dieses ist nur möglich,
30 wenn die Anlage über eine Online-Analytik und ein entsprechendes Dosiersystem verfügt.
35

Literatur

Merck Patent W097/36209. Solution and Process for Removal of Side-wall Residue after Dry Etching

5 Ashland. Technical Note, Fluoride-Containing Strippers

SEZ. Inorganic Chemical DSP

10 EP 0 773 480 A1, Remover solution composition for resist and method for removing resist using the same

EP 0 485 161 A1, Stripping composition and method of stripping resist from substrates

15 US-A-5,698,503, Stripping and cleaning composition

US-A-5,709,756, Basic stripping and cleaning composition

EP 0 596 515 B1, Alkaline photoresist stripping composition producing reduced metal corrosion

20

Aufgabe

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine beständige Zusammensetzung oder auch „Stripperlösung“ zur Entfernung von Restpolymeren, den sogenannten „sidewall-residues“, zur Verfügung zu stellen, die in einem großen Konzentrationsbereich des Additivs stabile Ätzraten auf Aluminium bzw. Aluminium/ Kupferlegierungen liefert, oben beschriebene Restpolymere vollständig entfernt, ohne die Metallisierungsschichten bzw. Leiterbahnen zu beschädigen oder Korrosion zu erzeugen.

30

35 Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch eine Zusammensetzung für die Halbleiterherstellung, enthaltend H_2SiF_6 und/oder HBF_4 in einer Gesamtmenge von 10 – 500 mg/kg, 12 – 17 Gew.-% H_2SO_4 , 2 – 4 Gew.-% H_2O_2 gegebenenfalls in Kombination mit Additiven in wässriger Lösung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung einer Zusammensetzung, enthaltend H_2SiF_6 und/oder HBF_4 , als Restpolymerentferner in einem Verfahrensschritt der Halbleiterherstellung, insbesondere zur Entfernung von Restpolymeren von Al- oder Al-haltigen Leiterbahnen.

Bevorzugt werden diese Zusammensetzungen zum Entfernen von Restpolymeren nach dem Trockenätzen an Metallleiterzügen und Kontaktlöchern verwendet. Es ist auch somit die Verwendung dieser Zusammensetzung zum Entfernen von Restpolymeren von Aluminium oder Kupferaluminiumlegierungen Gegenstand der vorliegenden Erfindung, und zwar insbesondere die Verwendung von Zusammensetzungen, enthaltend H_2SiF_6 und/oder HBF_4 in einer Gesamtmenge von 10 – 500 mg/kg, 12 – 17 Gew.-% H_2SO_4 , 2 – 4 Gew.-% H_2O_2 gegebenenfalls in Kombination mit Additiven in wässriger Lösung. Bevorzugt werden diese Zusammensetzungen zur Restpolymerentfernung in einem Verfahrensschritt der Halbleiterherstellung unter Einsatz eines Spinetchers oder in einer Tankanlage verwendet.

Erfindungsgemäß erfolgt die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Verfahren zur Entfernung von Restpolymeren von Al- oder Al-haltigen Leiterbahnen.

Beschreibung der Erfindung

Wie beschrieben, stellen Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid sowie ein fluorhaltiges, anorganisches Additiv die Hauptbestandteile eines Strippers dar. Die zur Zeit am häufigsten eingesetzte anorganische Zusammensetzung ist die oben aufgeführte DSP-Mischung, bestehend aus Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid und als Additiv reine Flusssäure im Konzentrationsbereich von 10 bis 100 mg/kg.

Werden statt Flusssäure Additive wie Ammoniumfluorid, Tetramethylammoniumfluorid oder Fluorphosphonsäure eingesetzt, zeigen diese gleiches Ätzverhalten auf Aluminium, d. h. eine lineare Abhängigkeit von der im Stripper vorliegenden Fluoridkonzentration. Ein solches lineares Ätzverhalten in Abhängigkeit von der Konzentration der ätzenden Komponente ist für HF , NH_4F , TMAF und $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$ in Fig. 1. dargestellt.

Die Tatsache, dass die Ätzzraten all dieser Additive in einer graphischen Darstellung auf einer Geraden liegen, lässt vermuten, dass sich der Fluoridanteil in der sauren Lösung vollständig in HF umwandelt.

5 Das Ätzverhalten der Fluorverbindungen Hexafluorokieselsäure und Tetrafluorborsäure stellt sich dagegen vollkommen anders dar, wie Versuche gezeigt haben. Zwar steigen zunächst die Ätzzraten mit steigender Konzentration an, sie bleiben aber bei weiterer Konzentrationserhöhung nahezu konstant. Dieses Verhalten ist auch aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 zu entnehmen ist.

10 Obwohl nach allgemeinem Verständnis Hexafluorokieselsäure und Tetrafluorborsäure starke Säuren sind, wurde nun durch Versuche gefunden, dass durch ihren Einsatz anstelle der oben genannten Additive das Verhalten der Stripperlösungen vorteilhaft beeinflusst werden kann. Bereits wenn diese Komponenten in relativ geringen Mengen zugesetzt werden, zeigt sich dieser positive Effekt sehr deutlich. Aber nicht nur die Ätzzraten lassen sich durch Zusatz von Hexafluorokieselsäure und/oder Tetrafluorborsäure in vorteilhafter Weise beeinflussen, gleichzeitig wird dadurch eine Passivierung der Oberflächen der aus Aluminium- oder Aluminiumlegierungen bestehenden Leiterbahnen gegen Korrosion erreicht.

20 Durch die „doppelte“ Inhibitorwirkung dieser Verbindungen kann dieser zur Restpolymerentfernung notwendige Verfahrensschritt über einen längeren Zeitraum und in einem weit größeren Konzentrationsbereich mit konstanter Stripperwirkung durchgeführt werden.

25 Eine fortlaufende Messung des Additivgehalts und ein Nachdosieren während des Produktionsprozesses wird damit überflüssig. Hierdurch werden Kosten für apparativen Aufwand eingespart und gleichzeitig eine größere Prozesssicherheit erzielt.

30 Durch den Einsatz von Hexafluorokieselsäure und/oder Tetrafluorborsäure in der Zusammensetzung in Konzentrationen von 100 bis 500 mg/kg werden Restpolymere mit sehr guten Ergebnissen entfernt, was durch REM-Untersuchungen bestätigt werden kann. Gleichzeitig zeigt sich im genannten Konzentrationsbereich kein Angriff des Aluminiums

oder der Aluminiumlegierungen. Die vorteilhafte Wirkung der Hexafluorokieselsäure zeigt sich im direkten Vergleich mit HF als Additiv. HF zeigt bereits ab 100 mg/kg deutliche Anätzungen (siehe Fig. 3, Bild 5).

5 Für die Durchführung der Versuche werden strukturierte Wafer mit folgendem Schichtaufbau verwendet:

- SiO₂ (thermisches Oxid Untergrund)
- 10 • Titan-gesputtert 100 nm
- Aluminium-gesputtert (0,5 % Cu) 900 nm
- TiN-gesputtert 100 nm

15 Die Strukturierung der Aluminiumleiterzüge erfolgt mittels Fotolackbeschichtung, Belichten und anschließendem Entwickeln und Aushärten des Lacks durch UV-Bestrahlung.

Danach werden die Wafer auf einer LAM TCP 9600 in der Ätzkammer geätzt mit Cl₂/BCl₃ und N₂ als Ätzgase.

20 Die Entfernung der Fotolackschicht erfolgt mittels O₂/H₂O-Plasmabehandlung in der „Strippkammer“, gefolgt von einer Warmwasserbehandlung in einer weiteren Kammer zur Chlorentfernung (Korrosionsvermeidung).

25

30

35

Das Verfahren zur Entfernung der Restpolymere nach dem Trockenätzen, also der Stripp-Prozess, wird zunächst in Becherglasversuchen unter reproduzierbaren Bedingungen gemäss DIN 50453 entwickelt. Anschließend wird das Verfahren auf einen Spinetcher von SEZ und einer Tankanlage AWP200 von Mattson übertragen mit folgenden Prozessparametern:

	SEZ-Spinetcher	AWP 200 Mattson
Ätzen:	45 - 60 s bei 25°C	45 - 90 s bei 25 °C
Spülen mit		
Reinstwasser:	30 s bei RT	10 min. bei RT
Trocknen:	N ₂	Marangoni

Für die ersten Versuche wird eine Zusammensetzung verwendet, die der aktuell verwendeten DSP-Mischung entspricht, einer wässrigen Lösung von Schwefelsäure mit einer Konzentration im Bereich zwischen 12 bis 17 Gew.-% sowie Wasserstoffperoxid in einer Konzentration im Bereich von 2 bis 4 Gew.-%. Dabei werden H₂SiF₆ und HBF₄ einzeln aber auch die Kombination der beiden Verbindungen als Fluorid-Ionen-Lieferanten eingesetzt.

Diese Versuche zeigen, dass durch den Zusatz der einzelnen Fluorid-Ionen-Lieferanten H₂SiF₆ und HBF₄ aber auch in Kombination miteinander eine gute Entfernung der Restpolymere erzielt wird, wobei durch H₂SiF₆ eine bessere Passivierung hervorgerufen wird. Aufgrund dieses Versuchsergebnisses und aufgrund seiner besseren Handhabbarkeit ist daher die Verwendung von H₂SiF₆ zu bevorzugen.

Zur Restpolymerentfernung nach dem Trockenätzen sind an sich Lösungen geeignet, welche H₂SO₄ in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 17 Gew.-% enthalten. Besonders gute Ergebnisse werden mit Zusammensetzungen erzielt, in denen 12 bis 17 Gew.-% H₂SO₄ enthalten sind.

5 Zusammensetzungen, die H_2O_2 im Konzentrationsbereich zwischen 1 bis 12 Gew.-% enthalten, haben sich für die Restpolymerentfernung als geeignet erwiesen. Bevorzugt werden Zusammensetzungen eingesetzt, welche H_2O_2 in einer Konzentration im Bereich von 2 bis 4 Gew.-% enthalten.

10 In diesen Konzentrationsbereichen sind die Ätzraten auf Aluminium nahezu konstant und werden nur vom Gehalt des Additivs bestimmt. Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der Ätzraten auf Aluminium bei einem konstanten Gehalt an H_2SiF_6 von 500 mg/kg.

15 Als besonders geeignet haben sich Zusammensetzungen erwiesen, in denen 12 bis 17 Gew.-% H_2SO_4 , 2 bis 4 Gew.-% H_2O_2 und 100 bis 500 mg/kg H_2SiF_6 enthalten sind. Bevorzugt ist entsprechende Zusammensetzung, worin als Fluorid-Lieferant H_2SiF_6 in Kombination mit HBF_4 enthalten ist und ihre Gesamtmenge beider Verbindungen 100 bis 500 mg/kg beträgt. Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung umfasst Zusammensetzungen, die als einzige fluorhaltige Verbindung HBF_4 in einer Menge von 100 bis 500 mg/kg enthalten.

20 Durch Versuche wurde gefunden, dass entsprechende Zusammensetzungen besonders gut geeignet sind zum Entfernen von Restpolymeren nach dem Trockenätzen an Metallleiterzügen.

25 Insbesondere eignen sich diese wässrigen Zusammensetzungen zum Entfernen von Restpolymeren von Aluminium, ohne das Metall anzugreifen.

30 Während sich in den bisher als Stripper eingesetzten DSP-Mischungen mit reiner HF als Additiv gegenüber den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bei kontinuierlicher Prozessführung der Gehalt an HF laufend verringert, was die Reinigungswirkung negativ beeinträchtigt, scheint durch H_2SiF_6 oder HBF_4 als wirksames Additiv verbrauchtes HF gemäss einer Gleichgewichtsreaktion kontinuierlich nachgeliefert zu werden, so dass die gewünschte Konzentration über einen längeren
35 Zeitraum offenbar konstant bleibt. Durch eine auf diese Weise stabilisierte Lösung ist man in der Lage, zum einen die Prozesssicherheit

deutlich zu verbessern und zum anderen Kosten einzusparen, da auf ein apparativ aufwendiges Online-Kontroll- und Dosiersystem verzichtet werden kann. Weiterhin wirken die erfindungsgemäßen Fluorid-Ionen-Lieferanten im Vergleich zu reinen HF-Lösungen wesentlich weniger
5 korrosiv sowohl gegenüber verwendeten Lagerbehältern als auch den Produktionsanlagen, so dass auch in dieser Hinsicht die erfindungsgemäßen Fluorid-Ionen-Lieferanten einen erheblichen Beitrag zur Prozesssicherheit beitragen.

10 Zur Veranschaulichung und zum besseren Verständnis der Erfindung werden im folgenden Beispiele gegeben. Aufgrund der generellen Gültigkeit der vorliegenden Erfindung in den beschriebenen Grenzen sind diese Beispiele nicht dazu geeignet, die Erfindung nur auf die in den Beispielen gegebenen Werte zu beschränken.

15

Beispiele:

Beispiel 1:

20 Geätzte Wafer mit dem zuvor beschriebenen Schichtaufbau wurden auf dem SEZ-Spinetcher prozessiert. Bei dieser Technologie handelt es sich um einen Einzelwaferprozess, bei dem der Wafer in einer Prozesskammer waagerecht liegend in Drehung versetzt wird und über eine
25 Düse mit der Ätzflüssigkeit angeströmt wird. Dabei fährt der Düsenarm in waagerechter Hin- und Herbewegung über die Waferoberfläche. Nach dem Ätzprozess erfolgt ein Spülprozess mit Reinstwasser nach dem gleichen Prinzip. Zum Trocknen wird der Wafer zum Schluss unter hoher Umdrehungszahl mit N₂ trockengeblasen.

30 Schritt 1: Strippen

Zusammensetzung der Mischung:

Schwefelsäure: 12,0 % gew.

35 Wasserstoffperoxid: 2,4 % gew.

H₂SiF₆: 500 mg/kg

600 U/min, 1 l/min Durchfluss, 25 °C, 30 sek.

5 Schritt 2: Spülen mit Reinstwasser

600 U/min, 1 l/min Durchfluss, 25 °C, 30 sek.

Schritt 3: Trockenschleudern mit N₂-Abblasen

10 2000 U/min, 150 l/min.

Fig. 3, zeigt die vollständig gereinigte Oberfläche, ohne Angriff der Metallisierung. Bei Konzentrationen oberhalb 500 mg/kg H₂SiF₆ wird die Metallisierung angeätzt, siehe Fig. 3, Bild 4 mit 1000 mg/kg.

15 Beispiel 2:

Die gleichen Wafer wie in Beispiel 1 wurden auf einer Tankanlage AWP200 von Mattson prozessiert.

20 Schritt 1: Strippen

Zusammensetzung der Mischung:

Schwefelsäure: 12,0 % gew.

Wasserstoffperoxid: 2,4 % gew.

25 H₂SiF₆: 100 mg/kg

15 l/min. Rezirkulation, 25 °C, 45 s

30 Schritt 2: Spülen mit Reinstwasser

35 l/min Durchfluss, 25 °C, 10 min.

Schritt 3: Marangonitrockner

35 Fig. 3, zeigt die vollständig gereinigte Oberfläche, ohne Angriff der Metallisierung.

Beispiel 3

Die gleichen Wafer wie in Beispiel 1 wurden in einem Becherglas prozessiert. Zur besseren Charakterisierung des Strippprozesses wurden
5 Wafer mit sehr dicken Polymerschichten verwendet.

Schritt 1: Strippen

Zusammensetzung der Mischung:

Schwefelsäure: 12 Gew.-%

10 Wasserstoffperoxid: 2,4 Gew.-%

H₂SiF₆: 100 mg/kg

Önanthsäure: 80 mg/kg

100 U/min. 25 °C, 60 sek.

Schritt 2: Spülen mit Reinstwasser im Becherglas

25 °C, 5 min.

Schritt 3: Trocknen im Stickstoffofen

100 °C, 10 min

In Fig. 12 ist zu erkennen, dass die Polymere bis auf eine dünne Restschicht entfernt sind.

Vergleichsbeispiel zu Beispiel 3

Als Referenz wurde ein gleicher Wafer mit der gleichen Zusammensetzung, jedoch ohne Tensidzusatz wie vorher prozessiert.

In Fig. 13 erkennt man eine wesentlich dickere Polymerschicht.

Durch den Tensidzusatz wird also die Oberfläche besser benetzt, was die Strippwirkung positiv beeinflusst.

In den im Anhang gezeigten REM-Aufnahmen sind die Ergebnisse der Restpolymerentfernung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen festgehalten. Die Ergebnisse sind durch das „Strippen“ auf einem SEZ-Spinetcher unter Verwendung verschiedener H_2SiF_6 -Konzentrationen erzielt worden:

Fig. 3 zeigt einen Ausschnitt eines Wafers mit Aluminium-Leiterbahnen vor der Behandlung.

Fig. 4 zeigt einen entsprechenden Waferausschnitt nach dem Strippen mit einer Zusammensetzung, enthaltend 100 ppm H_2SiF_6 , Fig. 5 mit 500 ppm H_2SiF_6 , Fig. 6 mit 1000 ppm H_2SiF_6 . Die Figuren 4 bis 6 zeigen Restpolymer-freie Leiterbahnen. Im Vergleich dazu werden in den Fig. 7 – 9 Ergebnisse, gezeigt, die unter denselben Bedingungen erhalten worden sind, jedoch unter Verwendung von verschiedenen HF-Konzentrationen: Fig. 7 100 ppm HF, Fig. 8 200 ppm HF und Fig. 9 500 ppm HF. Bei Verwendung von 100 ppm HF sind noch Polymerreste und Anätzungen zu erkennen. Die Verwendung von 200 ppm HF führt zwar zu einer nahezu vollständigen Entfernung der Restpolymere aber auch zu einer Zunahme der Anätzungen gegenüber der Verwendung von 100 ppm HF. Bei der Verwendung von Zusammensetzungen mit 500 ppm HF werden sehr starke Anätzungen der Metallleiterbahnen gefunden. Die Figuren 10 und 11 zeigen Ergebnisse, die durch die Restpolymerentfernung in einem Mattson AWP-Tankprozessor erhalten wurden: Fig. 10 unter Verwendung von 100 ppm H_2SiF_6 und Fig. 11 unter Verwendung von 600 ppm H_2SiF_6 . Auch in diesen Fällen wird eine sehr gute Restpolymerentfernung gefunden, wobei sich die Anätzung sogar bei 600 ppm in vertretbaren Grenzen hält.

Fig. 12 zeigt Leiterbahnen nach einer Behandlung mit einer Stripperlösung mit einem Gehalt an 12 Gew.-% H_2SO_4 , 2,4 Gew.-% H_2O_2 , 100 ppm H_2SiF_6 und Tensidzusatz. Im Vergleich dazu zeigt Fig. 13 Leiterbahnen nach Behandlung mit einer entsprechenden Stripperlösung wie bei Fig. 12 jedoch ohne Tensidzusatz.

PATENTANSPRÜCHE

1. Zusammensetzung für die Halbleiterherstellung, enthaltend H_2SiF_6 und/oder HBF_4 in einer Gesamtmenge von 10 – 500 mg/kg, 12 – 17 Gew.-% H_2SO_4 , 2 – 4 Gew.-% H_2O_2 gegebenenfalls in Kombination mit Additiven in wässriger Lösung.
5
2. Verwendung einer Zusammensetzung, enthaltend H_2SiF_6 und/oder HBF_4 , als Restpolymerentferner in einem Verfahrensschritt der Halbleiterherstellung.
10
3. Verwendung gemäß Anspruch 2 zur Entfernung von Restpolymeren von Al- oder Al-haltigen Leiterbahnen.
4. Verwendung gemäß Anspruch 2 zum Entfernen von Restpolymeren nach dem Trockenätzen an Metalleiterzügen und Kontaktlöchern.
15
5. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 zum Entfernen von Restpolymeren von Aluminium oder Kupferaluminiumlegierungen.
- 20 6. Verwendung einer Zusammensetzung, enthaltend H_2SiF_6 und/oder HBF_4 in einer Gesamtmenge von 10 – 500 mg/kg, 12 – 17 Gew.-% H_2SO_4 , 2 – 4 Gew.-% H_2O_2 gegebenenfalls in Kombination mit Additiven in wässriger Lösung, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 – 5.
- 25 7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 – 6 zur Restpolymerentfernung in einem Verfahrensschritt der Halbleiterherstellung unter Einsatz eines Spinetchers oder in einer Tankanlage.
- 30 8. Verfahren zur Entfernung von Restpolymeren von Al- oder Al-haltigen Leiterbahnen, dadurch gekennzeichnet, dass zur Entfernung von Restpolymeren eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 verwendet wird.

Fig. 1

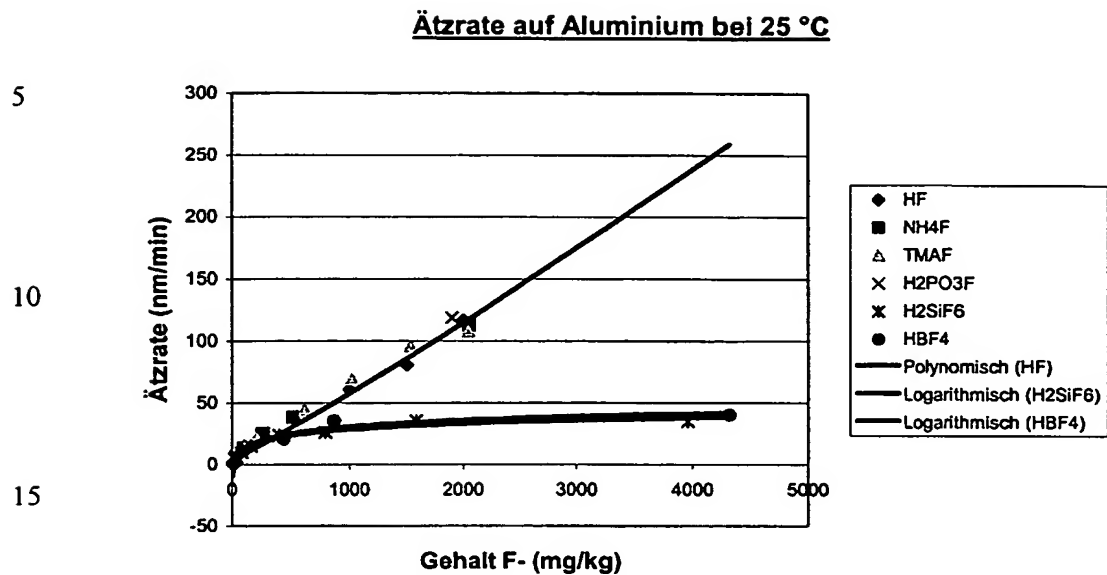
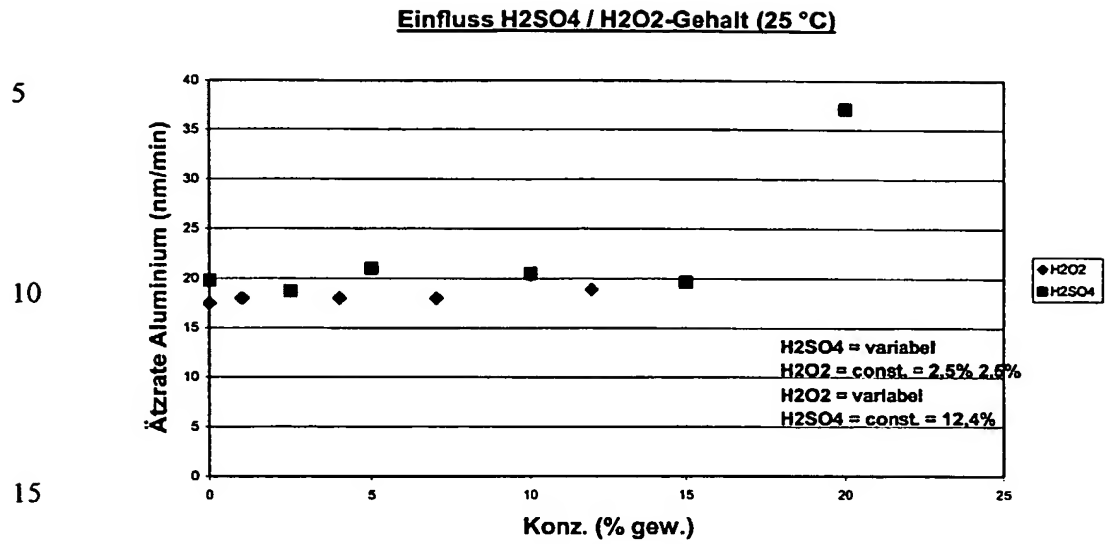


Fig. 2



Strippergebnisse auf dem SEZ-Spinetcher mit verschiedenen H₂SiF₆-Konzentrationen.

Fig. 3
Restpolymere ungestrippt



20

25

30

35

Fig. 4
Nach Strippen mit 100 ppm H_2SiF_6

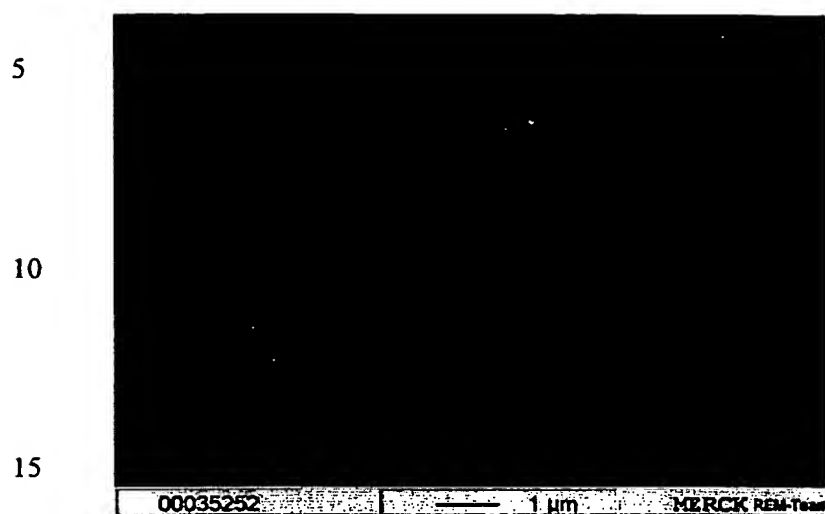


Fig. 5
Nach Strippen mit 500 ppm H_2SiF_6



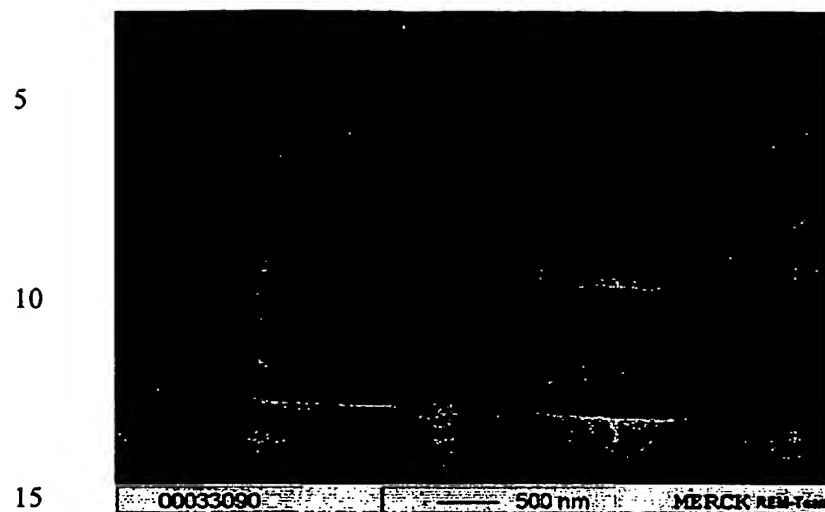
20

25

30

35

Fig. 6
Nach Strippen mit 1000 ppm H_2SiF_6



20

25

30

35

Fig. 7
Nach Strippen mit 100 ppm HF

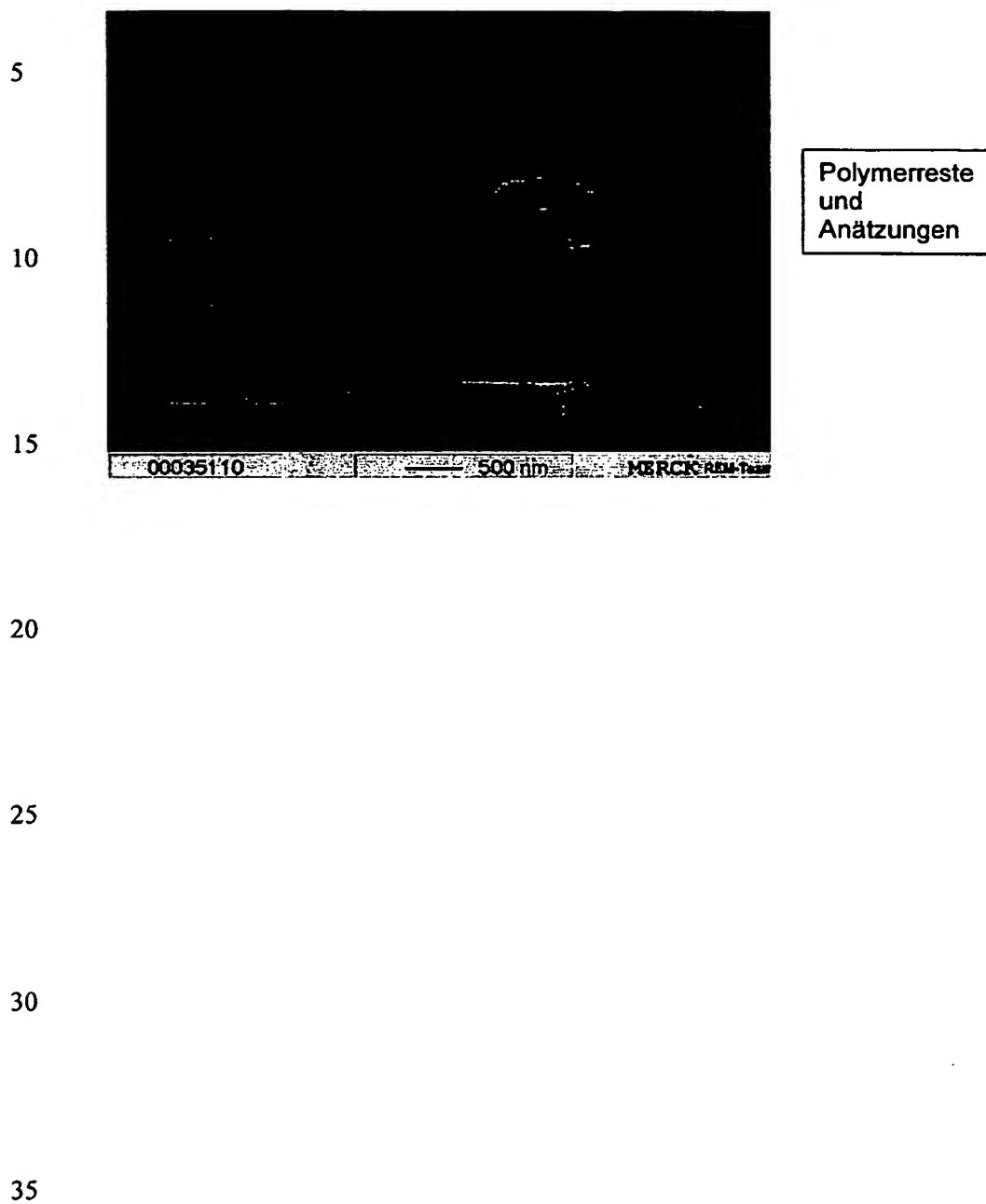
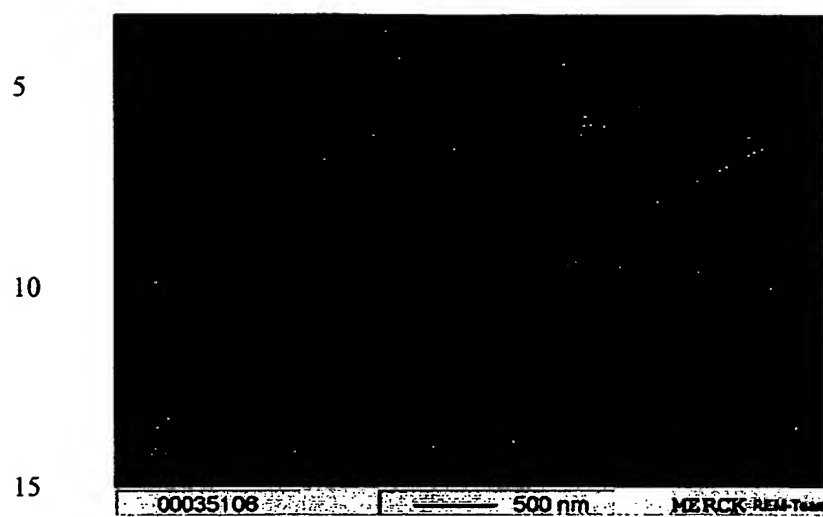


Fig. 8
Nach Strippen mit 200 ppm HF



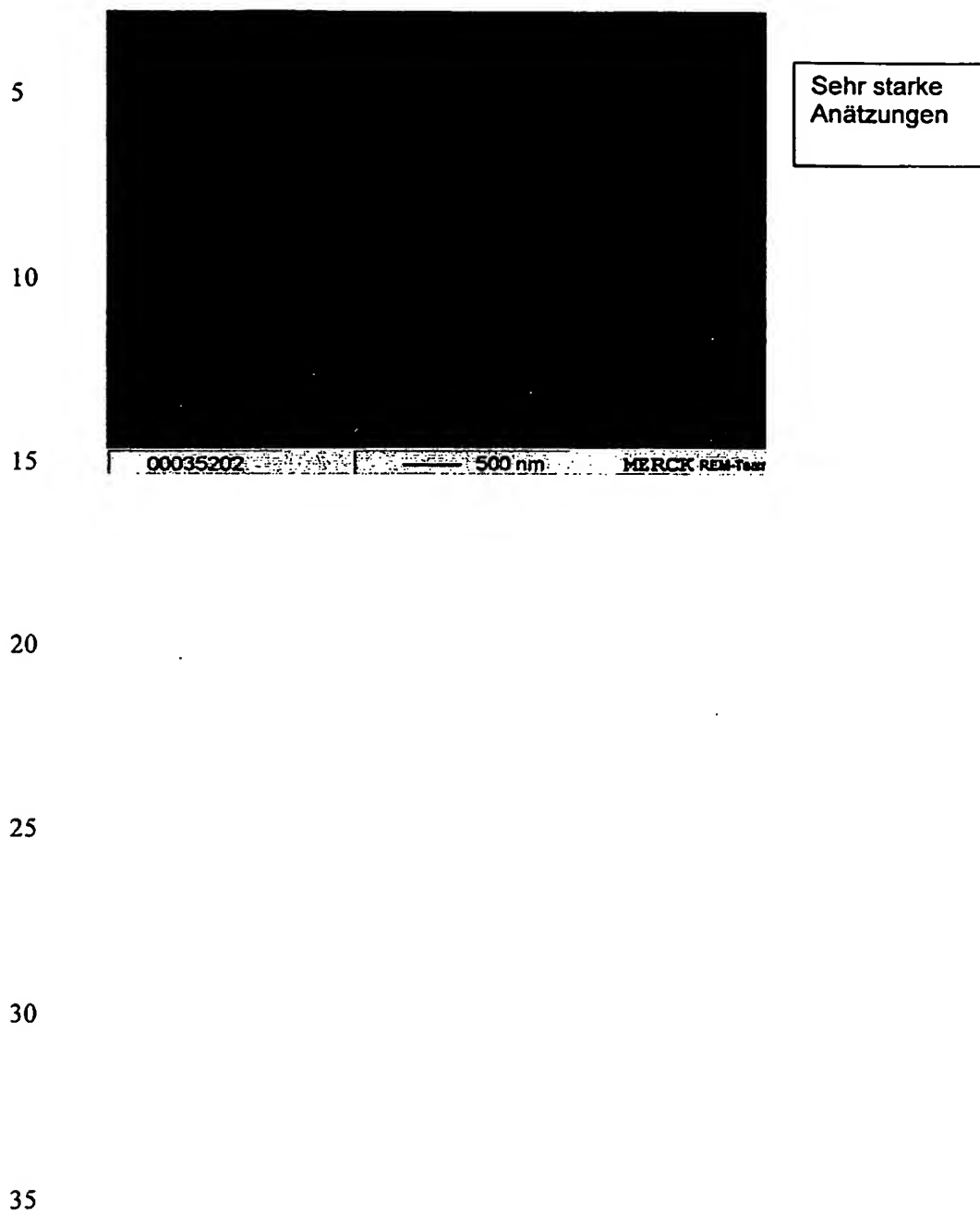
20

25

30

35

Fig. 9
Nach Strippen mit 500 ppm HF



Strippergebnisse auf Mattson AWP-Tankprozessor mit verschiedenen H_2SiF_6 -Konzentrationen.

Fig. 10

Nach Strippen mit 100 ppm H_2SiF_6

5

10

15



20

25

30

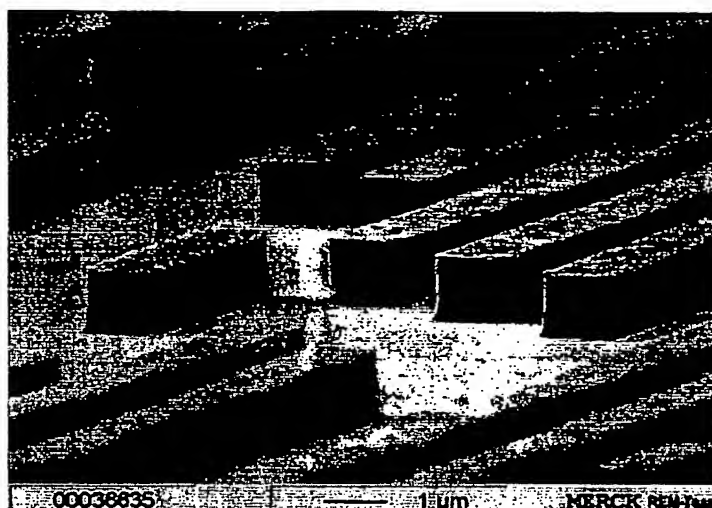
35

Fig. 11
Nach Strippen mit 600 ppm H_2SiF_6

5

10

15



20

25

30

35

Fig. 12: Ergebnis nach Verwendung einer Zusammensetzung mit Tensidzusatz.

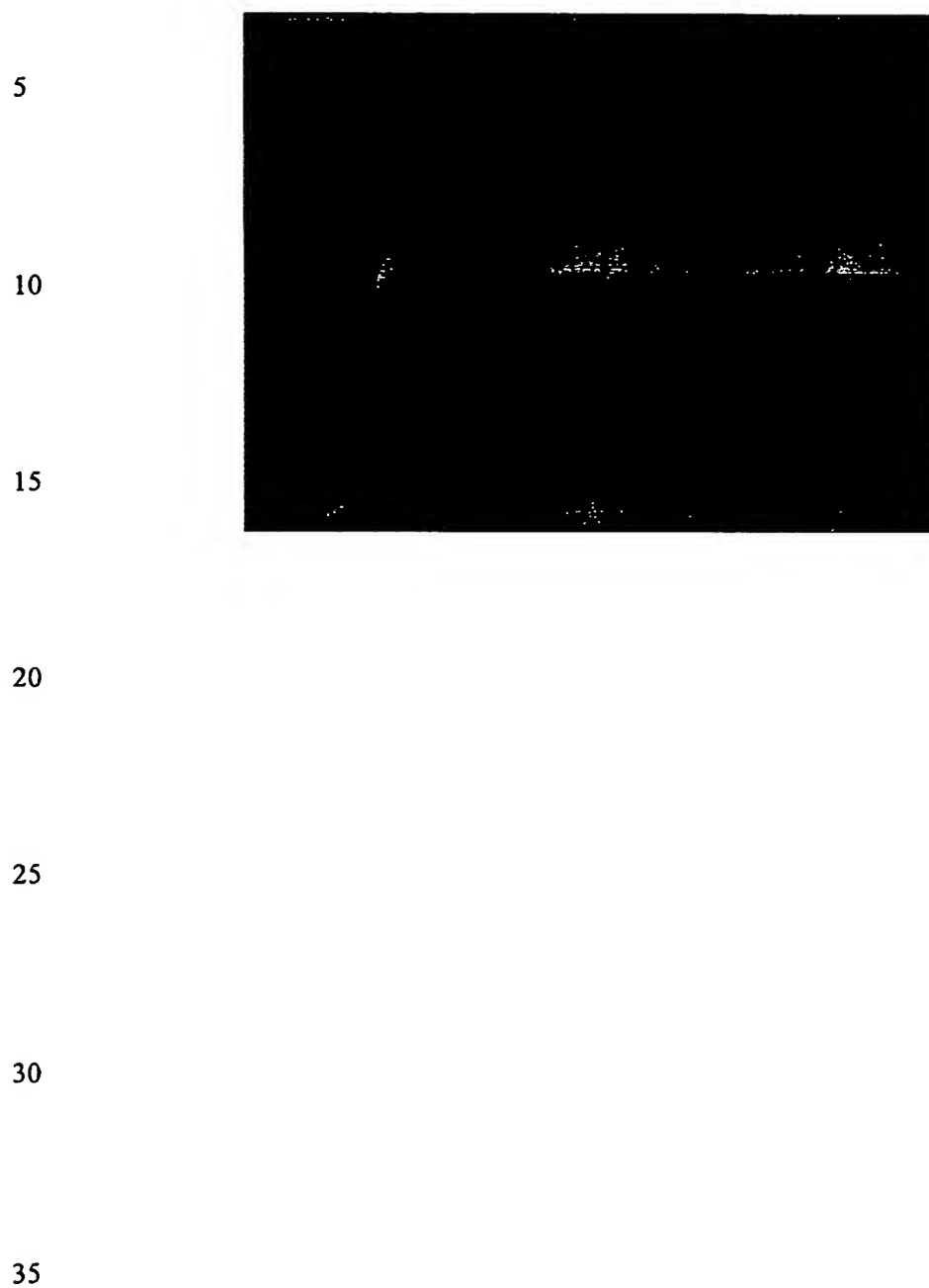


Fig. 13

Vergleich zu Fig. 12: Ergebnis nach Verwendung einer Zusammensetzung ohne Tensidzusatz.

5

10

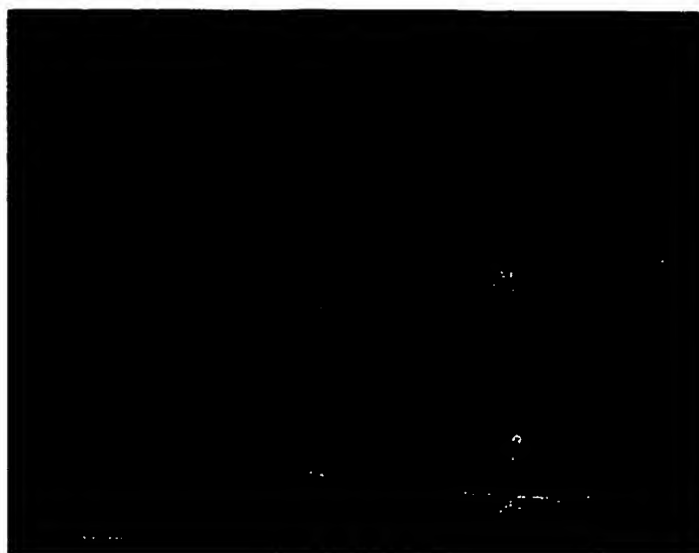
15

20

25

30

35



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/05549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L21/3213 C09D9/00 C09G1/04 G03F7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01L C09D C09G G03F C11D C23G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 811 666 A (CABOT CORP) 10 December 1997 (1997-12-10) page 3, line 30-32 page 3, line 48-58 page 4, line 1-32 page 5, line 46,47 ---	1
A	US 6 273 959 B1 (IDOTA KEN ET AL) 14 August 2001 (2001-08-14) column 2, line 29-37 column 3, line 18-48 column 4, line 12-15 ---	1
A	EP 0 477 504 A (IBM) 1 April 1992 (1992-04-01) ---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 September 2003

Date of mailing of the international search report

10/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miller, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/05549

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 97 36209 A (LIAW MING CHI ;CHAO TIEN SHENG (CN); LEI TAN FU (CN); MERCK PATENT) 2 October 1997 (1997-10-02) cited in the application -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05549

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0811666	A	10-12-1997	US 5993686 A	30-11-1999
			AU 3138597 A	05-01-1998
			EP 0811666 A2	10-12-1997
			JP 10067986 A	10-03-1998
			WO 9747030 A1	11-12-1997
US 6273959	B1	14-08-2001	WO 9801897 A1	15-01-1998
			JP 10079366 A	24-03-1998
EP 0477504	A	01-04-1992	EP 0477504 A1	01-04-1992
			JP 2787788 B2	20-08-1998
			JP 4234118 A	21-08-1992
			US 5294570 A	15-03-1994
WO 9736209	A	02-10-1997	WO 9736209 A1	02-10-1997
			EP 0888578 A1	07-01-1999
			JP 2000508082 T	27-06-2000
			KR 2000004910 A	25-01-2000
			TW 474983 B	01-02-2002
			US 6605230 B1	12-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05549

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 H01L21/3213 C09D9/00 C09G1/04 G03F7/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 H01L C09D C09G G03F C11D C23G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 811 666 A (CABOT CORP) 10. Dezember 1997 (1997-12-10) Seite 3, Zeile 30-32 Seite 3, Zeile 48-58 Seite 4, Zeile 1-32 Seite 5, Zeile 46,47 ---	1
A	US 6 273 959 B1 (IDOTA KEN ET AL) 14. August 2001 (2001-08-14) Spalte 2, Zeile 29-37 Spalte 3, Zeile 18-48 Spalte 4, Zeile 12-15 ---	1
A	EP 0 477 504 A (IBM) 1. April 1992 (1992-04-01) ---	
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, T.x. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Miller, A

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05549

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 97 36209 A (LIAW MING CHI ;CHAO TIEN SHENG (CN); LEI TAN FU (CN); MERCK PATENT) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) in der Anmeldung erwähnt -----</p>	

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05549

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0811666 A	10-12-1997	US 5993686 A	30-11-1999
		AU 3138597 A	05-01-1998
		EP 0811666 A2	10-12-1997
		JP 10067986 A	10-03-1998
		WO 9747030 A1	11-12-1997
US 6273959 B1	14-08-2001	WO 9801897 A1	15-01-1998
		JP 10079366 A	24-03-1998
EP 0477504 A	01-04-1992	EP 0477504 A1	01-04-1992
		JP 2787788 B2	20-08-1998
		JP 4234118 A	21-08-1992
		US 5294570 A	15-03-1994
WO 9736209 A	02-10-1997	WO 9736209 A1	02-10-1997
		EP 0888578 A1	07-01-1999
		JP 2000508082 T	27-06-2000
		KR 2000004910 A	25-01-2000
		TW 474983 B	01-02-2002
		US 6605230 B1	12-08-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.